

$[\alpha]_D^{22} = +48.4$  ( $c = 2.6$ ,  $H_2O$ ). – (7) konnte bisher nicht durch Entwässern des Monohydrats ( $F_p < 100^\circ C$ ) erhalten werden; ber.  $[\alpha]_D^{22} = +49.9$ <sup>[3]</sup>.

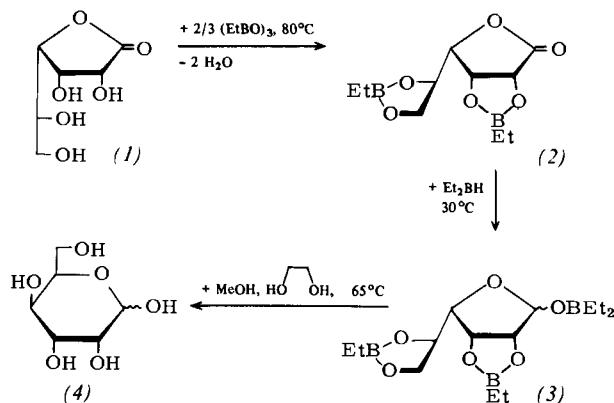
Eingegangen am 21. Dezember 1979,  
ergänzt am 30. April 1980 [Z 496a]

- [1] a) R. Köster, K.-L. Amen, W. V. Dahlhoff, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 752; b) R. Köster, W. V. Dahlhoff, ibid. 1976, 1925; c) ACS Symp. Ser. 39, 1 (1977); d) W. V. Dahlhoff, R. Köster, J. Org. Chem. 42, 3151 (1977); e) R. Köster, Pure Appl. Chem. 49, 765 (1977).  
 [2] R. Köster, K.-L. Amen, H. Bellut, W. Fenzl, Angew. Chem. 83, 805 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 748 (1971).  
 [3] F. G. Fischer, H. Schmidt, Chem. Ber. 93, 658 (1960).  
 [4] K. Dax, H. Weidmann, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 33, 189 (1976).  
 [5] R. L. Whistler, J. N. BeMiller, Methods Carbohydr. Chem. 1, 137 (1962).  
 [6] K. Heyns, M. Beck, Chem. Ber. 91, 1720 (1958); D. K. Minster, S. M. Hecht, J. Org. Chem. 43, 3987 (1978); M. E. Evans, F. W. Parrish, Carbohydr. Res. 28, 359 (1973).  
 [7] Verwendet wurden die Gleichgewichtsgemische mit der ungefähren Brutt Zusammensetzung des „Tetraethylborans“ (14.3%  $H^\ominus$ ); vgl. R. Köster, P. Binger, Inorg. Synth. 15, 141 (1974).

### Reine D-Gulose aus D-Gulono-1,4-lacton<sup>[\*\*]</sup>

Von Roland Köster, Peter Idelmann und Wilhelm V. Dahlhoff<sup>[1]</sup>

Wie die Carbonsäuregruppe des *O*-ethylbor-geschützten D-Glucurono-6,3-lactons<sup>[1]</sup> lässt sich auch D-Gulono-1,4-lacton (1) als 2,3:5,6-Bis-*O*-(ethylborandiyl)-Derivat (2) mit Diethyl-hydroboran<sup>[8]</sup> partiell bis zur Aldehydstufe (3) reduzieren. Nach Abspalten der Schutzgruppen mit 1. Methanol und 2. Glykol gewinnt man in quantitativer Gesamtausbeute aus (1) erstmalig feste, wasserfreie, reine D-Gulose (4).



Die chemisch-analytischen Werte [C, H, B-Werte;  $B_C$ -Wert<sup>[2a]</sup>; Ethanzahl<sup>[2b]</sup>; Hydridzahl<sup>[2c]</sup>] sowie die spektroskopischen Daten [IR, MS,  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{11}B$ -NMR] von (2), (3) und (4) bestätigen Zusammensetzung und Struktur. Wie (4) lassen sich auch (2) und (3) in reiner Form herstellen.

D-Gulose (4) konnte bisher aus (1) oder über (1) durch Reduktion [z. B. mit Na-Amalgam<sup>[3]</sup>;  $NaBH_4$ <sup>[4]</sup>; Disiamylboran<sup>[5]</sup>] nur als wasserhaltiger Sirup in maximal 50% Ausbeute<sup>[3]</sup> oder verunreinigt mit (1) und Glucit in höchstens 80% Ausbeute<sup>[4]</sup> gewonnen werden. Ausgehend von Tetra-*O*-benzoyl-D-gulono-1,4-lacton wurde nach Reduktion mit Disiamyl-hydroboran(3) kein (4) isoliert<sup>[5]</sup>. Auch die fünfstufige Synthese von (4) aus D-Glucose ist wenig ergiebig<sup>[6]</sup>.

Die Effizienz der neuen Herstellungsmethode von (4) aus (1) dürfte auf das Zusammenwirken der  $sp^2$ -hybridisierten

Boratome der *O*-(Ethylborandiyl)-Schutzgruppen und des Ethyl-hydroboran-Reagens zurückzuführen sein. *O*-(Ethylborandiyl)-Reste sind leichter als die gebräuchlichen difunktionalen Schutzgruppen abzuspalten. Dies und die wasserfreie Arbeitsweise bieten zusätzlich Vorteile.

### Arbeitsvorschrift

(2): Zu 58 g (325.6 mmol) (1) in 150 ml Benzol tropft man bei  $\approx 90^\circ C$  (Bad) in  $\approx 4$  h 43.7 g (260.1 mmol) Triethylborin und destilliert dabei laufend Benzol/Wasser-Azeotrop im Inertgas-Strom ab (11.8 ml  $H_2O$ ). Bei  $60^\circ C$  (Bad)/ $10^{-3}$  Torr wird vollständig eingeengt. Man erhält 82.8 g (100%) weißes, kristallines (2) in  $>99\%$  (GC) Reinheit;  $F_p = 81^\circ C$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +119.7$  ( $c = 3.9$ ,  $CCl_4$ ).

(3): Zur Lösung von 46.7 g (183.9 mmol) (2) in 150 ml Toluol tropft man bei 30–40°C (Kühlbad!) in 5–10 min 12.5 g (208.3 mmol)  $\text{BH}_2$  Diethyl-hydroboran<sup>[8]</sup> [16.66%  $H^\ominus$ ], röhrt noch 1–2 h bei 30–35°C und leitet dann 1.5 h lang Ethen durch die Lösung. Im Vakuum wird alles Flüchtige abgezogen; Ausbeute 59.6 g ( $\approx 100\%$ ) farbloses, viskoses (3);  $[\alpha]_D^{21} = -29.4$  ( $c = 6.8$ ,  $CCl_4$ ).

(4): Zur Lösung von 59.5 g (183.8 mmol) (3) in 50 ml siedendem Methanol werden in 4 h 150 ml Methanol getropft, wobei gleichzeitig alles Leichtflüchtige abdestilliert wird. Nach Einengen im Vakuum gibt man 50 ml 1,2-Ethandiol zu, röhrt  $\approx 1$  h bei  $75^\circ C$  (Bad) und destilliert bei  $80^\circ C$  (Bad)/ $10^{-3}$  Torr ab. Die Glykol-Prozedur wird wiederholt. Man gibt 50 ml Ethanol zu, engt bei  $10^{-3}$  Torr vollständig ein und gewinnt 33.2 g ( $\approx 100\%$ ) glasartiges, festes (4), das sich zu einem stark hygroskopischen Pulver zerkleinern lässt; Fließpunkt  $\approx 60^\circ C$ ;  $[\alpha]_D^{22} = -23.2$  ( $c = 2.1$ ,  $H_2O$ )<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 21. Dezember 1979,  
ergänzt am 30. April 1980 [Z 496b]

- [1] W. V. Dahlhoff, P. Idelmann, R. Köster, Angew. Chem. 92, 552 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 7 (1980).  
 [2] a) R. Köster, Y. Morita, Justus Liebigs Ann. Chem. 704, 70 (1965); b) R. Köster, K.-L. Amen, W. V. Dahlhoff, ibid. 1975, 752; c) W. V. Dahlhoff, R. Köster, J. Org. Chem. 42, 3151 (1977).  
 [3] H. S. Isbell, Methods Carbohydr. Chem. 1, 135 (1962).  
 [4] R. K. Hulyalkar, Can. J. Chem. 44, 1594 (1966); L. M. Lerner, B. D. Kohn, P. Kohn, J. Org. Chem. 33, 1780 (1968).  
 [5] P. Kohn, R. H. Samaratin, L. M. Lerner, J. Am. Chem. Soc. 87, 5475 (1965).  
 [6] W. Meyer zu Reckendorf, Angew. Chem. 79, 151 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 177 (1967); Chem. Ber. 102, 1071 (1969).  
 [7]  $[\alpha]_D = -20.4$ ; vgl. J. J. Blanksma, W. A. Van Ekenstein, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 27, 1 (1908); Chem. Zentralbl. II, 1583 (1908); in der späteren Literatur [3–6] wird kein  $[\alpha]_D$ -Wert für D-Gulose mitgeteilt.  
 [8] Verwendet wurden die Gleichgewichtsgemische mit der ungefähren Brutt Zusammensetzung des „Tetraethylborans“ (14.3%  $H^\ominus$ ); vgl. R. Köster, P. Binger, Inorg. Synth. 15, 141 (1974).

### Einfache, neue Herstellungsmethode für 2-Desoxy-aldehydo-hexosen<sup>[\*\*]</sup>

Von Wilhelm V. Dahlhoff und Roland Köster<sup>[\*]</sup>

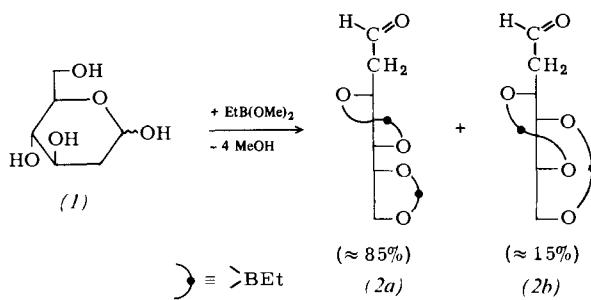
Offenkettige aldehydo-Hexosen waren bisher aus Monosacchariden nur über besonders reaktive Zwischenverbindungen, vor allem über die Dialkyl-dithioacetale mit Quecksilber(II)-chlorid<sup>[1]</sup> zugänglich. Mit *O*-(Ethylborandiyl)-Rea-

[\*] Prof. Dr. R. Köster, Dipl.-Chem. P. Idelmann, Dr. W. V. Dahlhoff  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

[\*\*] Organobor-Monosaccharide, 7. Mitteilung (Teil der Dissertation P. Idelmann, Universität Bochum, voraussichtlich 1980). – 6. Mitteilung: [1].

gentien<sup>[2]</sup> konnten wir jetzt einen präparativ sehr einfachen, neuen und direkten Weg zur Herstellung von 2-Desoxy-aldehydo-hexosen aus den freien Monosacchariden erschließen.

2-Desoxy-D-arabino-hexose [2-Desoxy-D-glucose] (1) reagiert mit Ethyl(dimethoxy)boran bei Raumtemperatur in praktisch quantitativer Ausbeute zu einem Gemisch von  $\approx 85\%$  2-Desoxy-3,4:5,6-di-O-(ethylborandiyl)-aldehydo-D-arabino-hexose (2a) und  $\approx 15\%$  des 3,5:4,6-Isomers (2b).



Aus (1) entstehen mit Ethyl(dimethoxy)boran zunächst offenkettige Acetale des Methyl-2-desoxy-D-arabino-hexosids mit intra- und intermolekularen O-Ethylboran-Verknüpfungen. Aus diesen Acetalen wird bei Gleichgewichtseinstellungen Ethyl(dimethoxy)boran bereits bei Raumtemperatur unter Bildung von (2ab) eliminiert. Vervollständigen lässt sich die Abspaltung im Vakuum beim Entfernen des Boran-Reagens.

Man kann die intermediär auftretenden offenkettigen Methyacetale  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch ihre  $\text{H}^1$ - und  $\text{O}^1\text{CH}_3$ -Signale bei  $\delta = 4.93$  bzw. 3.45 nachweisen. Erst im Verlauf der Reaktion treten infolge Abspaltung von  $\text{EtB}(\text{OMe})_2$  an  $\text{C}^1$  die charakteristischen  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von (2ab) auf (siehe Tabelle 1).

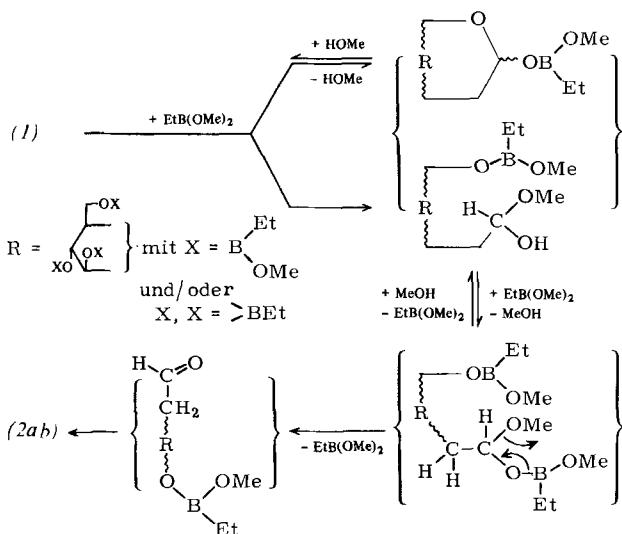


Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten der Gemische (2ab) und (5ab).

(2ab): MS (70 eV):  $m/e = 240 (M^+, B_2, < 1\%)$ , 196 (B<sub>2</sub>, 12), 141 (B<sub>1</sub>, 65), 113 (B<sub>1</sub>, 30), 99 (B<sub>1</sub>, 100), 57 (B<sub>1</sub>, 65);  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.84$  (t,  $J_{1,2} = 1.8$  Hz,  $\text{H}^1$ ), 4.66 (q,  $J_{2,3} = 6$  Hz,  $J_{3,4} = 6$  Hz,  $\text{H}^3$ ), 4.5–3.7 (m,  $\text{H}^4$ – $\text{H}^6$ ), 2.72 (dd,  $J_{1,2} = 1.8$  Hz,  $J_{2,3} = 6$  Hz,  $\text{H}^2$ ), 0.9 (m,  $\text{BC}_2\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (Neohexan):  $\delta = 34.8$  (Halbwertsbreite = 200 Hz)

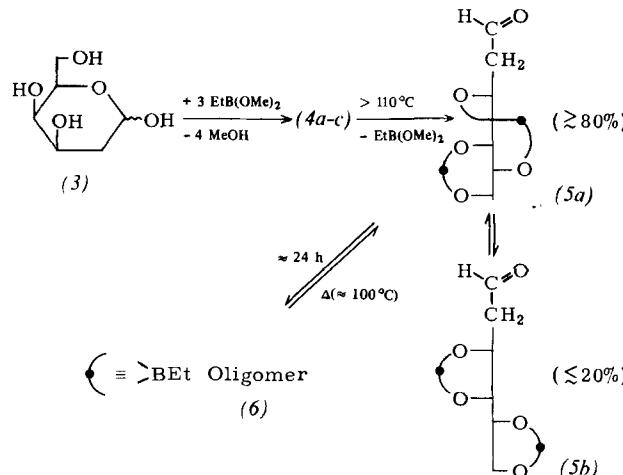
(5ab): MS (70 eV):  $m/e = 240 (M^+, B_2, < 1\%)$ , 196 (B<sub>2</sub>, 41), 141 (B<sub>1</sub>, 27), 112 (B<sub>1</sub>, 100), 99 (B<sub>1</sub>, 75), 83 (B<sub>1</sub>, 32), 57 (B<sub>1</sub>, 72);  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.35$  (dd,  $J_{1,2} = 2$  Hz,  $J_{1,2} = 1.5$  Hz,  $\text{H}^1$ ), 4.29 (ddd,  $J_{2,3} = 8$  Hz,  $J_{2,3} = 6$  Hz,  $J_{3,4} = 2$  Hz,  $\text{H}^3$ ), 3.3–3.9 (m,  $\text{H}^4$ – $\text{H}^6$ ), 2.03 (ddd,  $J_{1,2} = 2$  Hz,  $J_{2,3} = 8$  Hz,  $J_{2,2} = -16.5$  Hz,  $\text{H}^2$ ), 1.77 (ddd,  $J_{1,2} = 1.5$  Hz,  $J_{2,3} = 6$  Hz,  $J_{2,2} = -16.5$  Hz,  $\text{H}^2$ ), 0.95 (m,  $\text{C}_2\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (Neohexan):  $\delta = 31.5$  (Halbwertsbreite = 200 Hz)

Mit Triethylboroxin<sup>[3]</sup> oder mit 1,2-Diethyl-1,2-dipivaloyl-boroxan<sup>[2,3]</sup> bildet sich aus (1) kein (2). Das Reagens Ethyl(dimethoxy)boran bewirkt somit eine besondere Reaktionslenkung.

Das im Vakuum unzersetzt destillierbare (2ab)-Gemisch lässt sich bei  $\approx 0^\circ\text{C}$  wochenlang unverändert aufbewahren. (2ab) ist für Synthesen unter Beteiligung der freien Aldehydfunktion gut geeignet. Die Isomerie hat auf die meisten dieser Reaktionen keinen Einfluss. Die Schutzgruppen lassen sich mit Methanol wieder leicht entfernen.

Aus 2-Desoxy-D-lyxo-hexose (2-Desoxy-D-galaktose) (3) erhält man mit Ethyl(dimethoxy)boran bei Raumtemperatur zunächst ein Gemisch, das neben mindestens drei isomeren offenkettigen Methyl-2-desoxy-di-O-(ethylborandiyl)-D-lyxo-hexosiden (4a–c) nur wenig ( $\leq 10\%$ ) 2-Desoxy-di-O-(ethylborandiyl)-aldehydo-D-lyxo-hexosen (5ab) enthält. Oberhalb  $\approx 100^\circ\text{C}$  verschwinden die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale für (4a–c) [ $\delta = 4.9$  und 5.1 ( $\text{H}^1$ ), 3.50, 3.46 und 3.43 ( $\text{O}^1\text{CH}_3$ )].

(5ab) (siehe Tabelle 1) lässt sich als farblose, bewegliche Flüssigkeit ( $K_p = 77^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr) abdestillieren, die bei Raumtemperatur hochviskos wird und als Oligomer (6) glasartig erstarrt. Beim Erhitzen wird (6) wieder dünnflüssig und lässt sich im Vakuum als Gemisch aus  $\geq 80\%$  2-Desoxy-3,5:4,6-di-O-(ethylborandiyl)-aldehydo-D-lyxo-hexose (5a) und  $\leq 20\%$  vermutlich des 3,4:5,6-Isomers (5b) destillieren. (5a) und (5b) stehen als O-(Ethylborandiyl)-Derivate des Threit-Typs<sup>[4]</sup> im Gegensatz zu (2a) und (2b) miteinander im Gleichgewicht.



#### Arbeitsvorschrift

(2ab): 5 g (12.2 mmol) (1) und 25 ml Ethyl(dimethoxy)boran werden  $\approx 2$  h auf  $60$ – $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Die homogene Mischung wird anschließend bei 12 Torr eingeengt. Es lassen sich 7.2 g ( $\approx 99\%$ ) (2ab) abdestillieren;  $K_p \approx 75^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr;  $[\alpha]_D^{20} = +14.6$  ( $c = 0.7$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

(5ab): 2.5 g (15.2 mmol) (3) und 10 ml Ethyl(dimethoxy)boran werden bei  $\approx 60^\circ\text{C}$  (Bad)  $\approx 1.5$  h gerührt. Nach  $\approx 8$  min entsteht eine homogene Phase. Man zieht bei 12 bis  $10^{-3}$  Torr alles Leichtflüchtige ab und erhält 4.0 g Rückstand, aus dem beim Erhitzen auf  $100$ – $110^\circ\text{C}$  (Bad)  $/10^{-3}$  Torr in 3 h 3.3 g (93%) (5ab) abdestilliert werden;  $K_p \approx 77^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr;  $[\alpha]_D^{20} = +26$  ( $c = 0.7$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); 0.1 g Rückstand.

Eingegangen am 12. Februar 1980.  
ergänzt am 30. April 1980 [Z 496c]

[1] M. L. Wolfrom, A. Thompson, Methods Carbohydr. Chem. 2, 427 (1963); J. L. Barclay, A. J. Cleaver, A. B. Foster, W. G. Overend, J. Chem. Soc. 1956, 476; W. Pigman, D. Horton: The Carbohydrates Chemistry and Biochemistry. 2. Aufl., Bd. IA. Academic Press, New York 1972, S. 361; J. Stanek, M. Černý, J. Kocourek, J. Pacák: The Monosaccharides. Academic Press, New York 1963, S. 589.

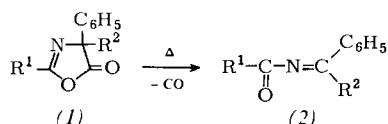
- [2] R. Köster, W. V. Dahlhoff, ACS Symp. Ser. 39, 1 (1977).  
 [3] W. V. Dahlhoff, R. Köster, J. Org. Chem. 42, 3151 (1977).  
 [4] W. V. Dahlhoff, W. Fenzl, R. Köster, IMEBORON IV, Salt Lake City 1979, Abstr. of Papers, S. 72.

## Acylierte Ketenimine und Allene aus Oxazol-5(4H)-onen und Furan-2(3H)-onen<sup>1\*\*</sup>

Von Hans-Michael Berstermann, Raymond Harder, Hans-Wilhelm Winter und Curt Wentrup<sup>[\*]</sup>

Die Blitzpyrolyse von 4-substituierten Isoxazol-5(4H)-onen führt unter  $\text{CO}_2$ -Eliminierung zu Alkinen, Isocyaniden und verwandten Verbindungen<sup>[1]</sup>. Oxazol-5(2H)-one eliminieren thermisch  $\text{CO}_2$  unter Bildung von Nitrilylen<sup>[2a]</sup>, während von Oxazol-5(4H)-onen sowohl  $\text{CO}_2$ - als auch  $\text{CO}$ -Abspaltungen bekannt sind<sup>[2b]</sup>. Wir fanden jetzt, daß bei der Blitzpyrolyse von Oxazol-5(4H)-onen (1) und (3) und Furan-2(3H)-onen (5) nur  $\text{CO}$  eliminiert wird. Die Reaktion von (5) ermöglicht eine nützliche Synthese von Propadienylketonen (6).

Die Oxazol-5(4H)-one (1) wurden nach Standardmethoden<sup>[3]</sup> erzeugt und bei 500–900 °C/ca.  $10^{-4}$  Torr pyrolysiert<sup>[4]</sup>. Unter diesen Bedingungen entstanden fast quantitativ (95–99% bei 600 °C) die *N*-Alkylidenamide (2).

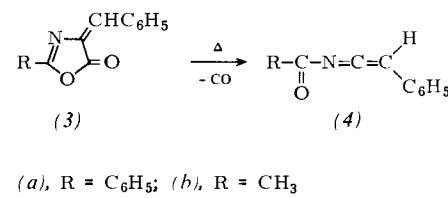


(a),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; (b),  $\text{R}^1 = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; (c),  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$

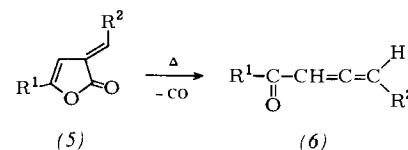
Diese einfache Reaktion bietet Vorteile gegenüber den üblichen Methoden zur Synthese aroylierter Imine (2). Beispielsweise wurde (2b) zu Vergleichszwecken aus *p*-Toluoylchlorid und Benzophenonimin in 20% Ausbeute hergestellt; das Imin selbst ist in 80% Ausbeute aus Phenylmagnesiumbromid und Benzonitril zugänglich.

Analoge CO-Eliminierung aus den Derivaten (3) sollte zu Keteniminen (4) führen. Einen indirekten Hinweis auf die Bil-

dung von (4a) hatte bereits die Pyrolyse von (3a) ergeben<sup>[5]</sup>. Wir konnten jetzt die Entstehung von (4) durch Pyrolyse von (3) direkt IR-spektroskopisch nachweisen. Dazu wurde (3) bei 600 °C/ca.  $10^{-4}$  Torr in einem 10 cm langen Pyrolyserohr aus Quarz umgesetzt; die Produkte wurden auf einer auf ca. –196 °C gekühlten drehbaren Scheibe aus KBr gesammelt. Bei der Pyrolyse von (3a) und (3b) trat eine scharfe Absorptionslinie bei 2019  $\text{cm}^{-1}$ , d. h. im typischen Ketenimin-Bereich<sup>[6]</sup>, auf.



Wir prüften daraufhin die Blitzpyrolyse von 3-Arylmethylenfuran-2(3H)-onen (5), die analog zu Propadienylketonen (6) führen sollte. Die Verbindungen (5) (Tabelle 1) sind leicht durch Kondensation der 5-substituierten Furan-2(3H)-one mit aromatischen Aldehyden zugänglich<sup>[7]</sup> und liegen nach den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in der *E*-Form vor<sup>[8]</sup>. Bei der Blitzpyrolyse von (5) bei 700 °C/ca.  $10^{-4}$  Torr wurden die Produkte auf einem mit flüssigem  $\text{N}_2$  gekühlten Finger abgeschieden und durch Schichtchromatographie auf  $\text{SiO}_2$  gereinigt. Die Allene (6) wurden durch ihre IR- (siehe Tabelle 1) sowie <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren charakterisiert. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigten typische Signale bei  $\delta = 215$  ( $=\text{C}=\text{}$ ) und 190 (CO). Die Allene (6) sind bei Raumtemperatur unbeständig; die Furoylderivate (6c) und (6f) konnten nicht isoliert werden.



Die einzige bisher bekannte Verbindung dieser Reihe, (6a), war zusammen mit einem isomeren Alkin erhalten wor-

Tabelle 1. Blitzpyrolyse der Furanone (5) bei 700 °C/ca.  $10^{-4}$  Torr. Die Verbindungen (5) wurden etwa 10 °C unterhalb ihres Schmelzpunktes in die Apparatur sublimiert, (5d) wurde bei 50–60 °C in die Apparatur destilliert.

Verb.	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	(5), Fp [°C]	(6), Ausb. [%]	(6), $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
a	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	154–155	50	1935 [a]
b	$\text{C}_6\text{H}_5$	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	171–172,5	45	1935 [b]
c	$\text{C}_6\text{H}_5$	2-Furyl	117–119	[c]	1930
d	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	Öl	85	1928 [d]
e	$\text{CH}_3$	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	97–98	80	1935
f	$\text{CH}_3$	2-Furyl	77–78,5	[c]	1940

[a] IR (Film): 3000  $\nu$ , 1935  $\nu$ , 1650  $\nu$ , 1595  $\nu$ , 1448  $\nu$ , 1395  $\nu$ , 1272  $\nu$ , 1210  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.60$  (d,  $J_{\text{HC}=\text{C}=\text{H}} = 6.5$  Hz, 1H), 6.73 (d,  $J_{\text{HC}=\text{C}=\text{H}} = 6.5$  Hz, 1H), 7.2–8.0 (m, 10H); <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 97.2$ , 98.1, 127.1, 127.8, 128.0, 128.4, 128.6, 130.9, 132.5, 137.1, 190.1, 215.4. [b] <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.74$  (s, 3H), 6.52 (d,  $J = 6.5$  Hz, 1H), 6.65 (d,  $J = 6.5$  Hz, 1H), 6.81 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.17 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.1–7.9 (m, 5H). [c] Nicht isolierbar; Ausbeuten von (6c) und (6f) in Lösung: 50 bzw. 80%. [d] <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.2$  (s, 3H), 3.7 (s, 3H), 6.03 (d,  $J = 6.3$  Hz, 1H), 6.51 (d,  $J = 6.3$  Hz, 1H), 6.80 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 7.74 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H).

[\*] Prof. Dr. C. Wentrup, Dipl.-Chem. H.-M. Berstermann, Dipl.-Chem. H.-W. Winter  
Fachbereich Chemie der Universität  
Lahnberge, D-3550 Marburg

Dr. R. Harder

Institut de Chimie Organique de l'Université, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – Auszug aus der Diplomarbeit von H.-M. Berstermann, Universität Marburg 1979, und der Dissertation von R. Harder, Université de Lausanne 1976.

den<sup>[9]</sup>. Wir fanden bei der Synthese von (6a–f) IR-spektroskopisch keinen Hinweis auf die Entstehung isomerer Alkine. Auch dieser Befund zeigt, daß die Blitzpyrolyse eine milde präparative Methode ist.

### Arbeitsvorschrift

(2b): (1b) (Fp = 135 °C) wurde in 69% Ausbeute aus Benzilsäure und *p*-Tolunitril in Anlehnung an die Methode für